

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 85/00

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 F 8/00

C 08 G 59/14

C 08 G 63/76

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 11 913 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 11 913

21

Aktenzeichen:

P 28 11 913.3

22

Anmeldetag:

18. 3. 78

43

Offenlegungstag:

21. 2. 80

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Wasserlösliche reaktive Polymerenmischung

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Kraft, Kurt; Walz, Gerd, Dipl.-Phys. Dr.; 6200 Wiesbaden;
Wirth, Thaddäus, Dipl.-Chem. Dr., 5401 St Goar

Recherchenantrag gem. § 28 a PatG ist gestellt

DE 28 11 913 A 1

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt am Main

Zustellungsadresse: Hoechst Aktiengesellschaft, Werk Albert
Postfach 12 9101, 6200 Wiesbaden 12

2811913

T i t e l

Wasserlösliche reaktive Polymerenmischung

Patentansprüche:

1. Wasserlösliches reaktives Bindemittel, gekennzeichnet durch eine Kombination von mindestens drei der Einheiten
 - a) halogenfreie Polycarbonsäureeinheiten,
 - b) salzbildende Substanzen der Gruppe Alkali-, Erdalkali- und quartäre Ammoniumsalze, organische Basen und/oder Ammoniak,
 - c1) OH-Gruppen enthaltende Polymere und/oder
 - c2) Epoxydverbindungen.
2. Bindemittel nach Anspruch 1; dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen Lösung vorliegt.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es die Einheiten a) bis c2) zumindest teilweise in reagierter Form enthält.
4. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) zumindest teilweise mit Komponente b) umgesetzt ist.
5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Reaktionsprodukt der Formel (I) bzw. (Ia) (siehe Formelblatt) auf der Basis von mindestens drei der Komponenten a) bis c2) enthält, worin
 - R¹ den Rest mindestens eines OH-Gruppen enthaltenden Polymeren der Gruppe Polyester, Polymerisate, beide mit einer OH-Zahl von jeweils 20 bis 300, vorzugsweise 40 bis 220, und Phenolharze mit einer OH-Zahl von 100 bis 800, vorzugsweise 150 bis 300, und/oder den Rest einer Epoxydverbindung,
 - R² den Rest einer mindestens vierbasischen Carbonsäure mit einer

030008/0002

ORIGINAL INSPECTED

2811913

in o-Stellung zur Esterbindung befindlichen COOH-Gruppe,

R⁵ den Rest einer mindestens zweibasischen Carbonsäure mit einer in o-Stellung zur Esterbindung befindlichen COOH-Gruppe, wobei R⁵ auch dieselbe Bedeutung wie R² haben kann,

bedeuten, wobei die Anhydridgruppen in Formel (I) bzw. (Ia) zumindest teilweise durch COOH- und/oder Estergruppen ersetzt sein können und wobei die freien COOH-Gruppen in einem Anteil von 1 bis 100 % in Form eines Salzes der Komponente b) vorliegen.

6. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem Reaktionsprodukt der Formel (I) bzw. (Ia) noch nicht umgesetzte Einheiten mindestens einer der Komponenten a) bis c2) enthält.

7. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der freien Carboxylgruppen der Polycarbonsäureeinheiten a) zum Epoxydgruppenäquivalent in den Epoxydverbindungen c2) 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20 beträgt.

8. Bindemittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine aliphatische oder cycloaliphatische Epoxydverbindung enthält.

9. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Monoepoxyd enthält.

10. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht als Reaktionsprodukt gebundene Komponente c2) in Form von mindestens einem Polyepoxyd, gegebenenfalls im Gemisch mit mindestens einem Monoepoxyd, vorliegt.

11. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen Lösung, gegebenenfalls im Gemisch mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Lösungsmitteln, vorliegt.

030008/0002

12. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem Reaktionsprodukt (I) bzw. (Ia) zusätzlich mindestens eine nicht an eine Polymeren- oder Kondensationsharzkette oder an eine Epoxydverbindung gebundene Polycarbonsäure mit der Gruppierung gemäß Formeln (IX), (XI) und (XIII) bis (XV), jedoch in mindestens teilweise hydrolysierter bzw. in Salzform und/oder Trimellitsäure enthält.

13. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich noch mindestens ein wärmehärtbares Kunstharz der Gruppe Melaminharz und Harnstoffharz jeweils einzeln oder im Gemisch in einem Anteil von bis zu 30, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% des Gesamtfestkörpergehaltes enthält.

14. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen Katalysator in einem Anteil von bis zu 5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Festkörpergehalt, enthält.

15. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine wäßrige Dispersion eines Thermoplasten, gegebenenfalls zusammen mit Dispersionshilfsmitteln, enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge

- a) eine halogenfreie Polycarbonsäureeinheit und
- b) eine mit COOH-Gruppen ein Salz bildende Substanz der Gruppe Alkali-, Erdalkali-Salze, organische Basen und/oder Ammoniak mit
- c1) ein OH-Gruppen enthaltendes Polymeres und/oder
- c2) eine Epoxydverbindung,

unter Bildung von Reaktionsprodukten der Formel (I) bzw. (Ia) (siehe Formelblatt) umgesetzt werden, wobei etwa vorhandene Anhydridgruppen in einer beliebigen Verfahrensstufe, spätestens

während der Salzbildung, hydrolysiert werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer oder mehreren Stufen erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß

I) in erster Stufe das OH-Gruppen enthaltende Polymere c1) mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt und das Umsetzungsprodukt in zweiter Stufe hydrolysiert wird, worauf in dritter Stufe die Epoxydverbindung c2) und darauf in vierter Stufe die Komponente b) unter Salzbildung umgesetzt wird oder

II) in erster und zweiter Stufe wie unter I) gearbeitet wird, daß in dritter Stufe die Salzbildung mit Komponente b) erfolgt und in vierter Stufe die Epoxydverbindung c2) umgesetzt wird oder

III) in erster Stufe die Polycarbonsäureeinheit a) in Form des Anhydrids hydrolysiert wird oder daß man von der Polycarbonsäureeinheit a) unmittelbar in Form der freien Säure ausgeht und diese bzw. das Hydrolyseprodukt mit der Epoxydverbindung c2) umsetzt, worauf die Salzbildung durch Umsetzung mit Komponente b) erfolgt oder

IV) in erster Stufe das OH-Gruppen enthaltende Polymere c1) mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt und das Umsetzungsprodukt in zweiter Stufe hydrolysiert wird und daß in dritter Stufe oder gleichzeitig mit der Hydrolyse die Salzbildung mit Komponente b) erfolgt, oder

V) in erster Stufe die Komponenten c1) und c2) gleichzeitig mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt werden, worauf die Hydrolyse und die Salzbildung mit Komponente b) entweder gleichzeitig oder nacheinander erfolgen oder

VI) in einer Verfahrensstufe die Komponente a) bis c2) unter gleichzeitiger Hydrolyse umgesetzt werden oder

VII) die Polycarbonsäureeinheit a) in erster Stufe mit Komponente b) unter Salzbildung umgesetzt und, sofern Komponente a) Anhydridgruppen enthält, gleichzeitig der Hydrolyse unterworfen wird, und daß das so erhaltene Produkt in zweiter Stufe mit der Epoxydverbindung c2) umgesetzt wird.

030008/0008

2811913

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Hydrolyse verwendete Wassermenge bis zu 500, vorzugsweise 5 bis 300 % der theoretisch erforderlichen Menge beträgt.

20. Verwendung der Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 bzw. der nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19 hergestellten Bindemittel zur Herstellung von bei 0 bis 350, vorzugsweise 10 bis 220° C gehärteten Produkten.

21. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Überzügen auf Metall.

22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 zur Herstellung gehärteter Überzüge mittels Elektrotauchlackierung.

14.3.1978

Dr. LG/Pie

ORIGINAL INSPECTED

/6

030008/0002

2811913

Beschreibung:

Es ist bekannt, daß wäßrige Glanzdispersionen eine Reihe von Mängeln aufweisen, wie z.B. Glanzverlust bei einem Pigmentanteil von mindestens 50 Gew.%. Hochglanz ist dann nicht erreichbar, der Verlauf ist mangelhaft, und die getrockneten Filme neigen wegen der vorhandenen Thermoplastizität zum Blocken. Die Mängel im Glanz lassen sich durch Zusatz beachtlicher Mengen wasserlöslicher Lösungsmittel, wie Äthylenglykol-monoalkyl- oder -butyläther vermindern, jedoch wird durch derartige Maßnahmen die Umweltfreundlichkeit der wäßrigen Systeme geschmälert. Ein weiterer Nachteil ist die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Emulgatoren. Diese führen zu einer Herabsetzung der Wetter-, Wasser-, Lösemittel- und Alkalibeständigkeit der Filme. Es ist ferner bekannt, daß wäßrige Einbrenndispersionen, ebenso wie wasserlösliche Kunstharze gleichfalls erhebliche Nachteile aufweisen. So neigen sie bei Schichtdicken oberhalb 30 - 40 μm . zur Kraterbildung; Salzsprühtest (nach ASTM) und Wasserfestigkeiten sind ungenügend. Beim Beschichten senkrechter Flächen ergibt sich ein ungenügender Verlauf. In vielen Fällen werden bei wasserlöslichen Systemen Viskositätsanomalien beobachtet, die sehr störend sein können. Zudem enthalten viele dieser Systeme große Mengen organischer Lösungsmittel zur Stabilisierung. Werden derartige Systeme mit Wasser auf Verarbeitungviskosität verdünnt, haben sie nur noch eine kurze Lebensdauer. Es kommt zur Phasentrennungen, Flockungen, ja sogar zur Gelbildung.

Es ist ferner bekannt, halogenierte Dicarbonsäuren bei Raumtemperatur mit epoxydierten Ölen unter Härtung umzusetzen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Säuren nicht in genügend hoher Konzentration eingesetzt werden können, da sie aus dem System auskristallisieren.

Es sind auch Überzugsmittel auf der Basis von Alkydharzen, die mit halogenierten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, einem epoxydierten Öl und tert. Aminen ungesetzt sind, bekannt. Durch den Halogengehalt soll die Acidität der Dicarbonsäuren bzw. der Anhydride erhöht werden, um eine Härtung bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen. Wegen der Anwesenheit der halogenierten Dicarbonsäurekomponente zeigen diese Systeme die oben erwähnten

030008/0002

17

NOT INSPECTED

2811913

Nachteile, insbesondere eine ungenügende Lichtbeständigkeit.

Die vorliegende Erfindung überwindet die genannten Nachteile, indem sie ein wasserlösliches reaktives Bindemittel vorsieht, das gekennzeichnet ist durch eine Kombination von mindestens drei der Einheiten

- a) halogenfreie Polycarbonsäureeinheiten,
- b) salzbildende Substanzen der Gruppe Alkali-, Erdalkali- und quartäre Ammoniumsalze, organische Basen und/oder Ammoniak sowie
- c1) OH-Gruppen enthaltende Polymere und/oder
- c2) Epoxydverbindungen .

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Bindemittel auch ohne Halogengehalt schon bei niedrigen Temperaturen, z.B. bereits bei Raumtemperatur härten und dazu noch eine ausgezeichnete Lichtbeständigkeit aufweisen. Zweckmäßig liegt das Bindemittel in Form einer wäßrigen Lösung vor. Es kann die Einheiten a) bis c2) zumindest teilweise in reakter Form enthalten. So ist vorzugsweise die Polycarbonsäureeinheit a) zumindest teilweise mit Komponente b) umgesetzt, d.h. die Komponente a) liegt vorzugsweise in partiell oder ganz versalzter Form vor.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Bindemittel mindestens ein Reaktionsprodukt der Formel (I) bzw. (Ia) (siehe Formelblatt) auf der Basis von mindestens drei der Komponenten a) bis c2), worin

R¹ den Rest mindestens eines OH-Gruppen enthalten Polymeren, nämlich eines Polymerisations- und/oder Kondensationsprodukts der Gruppe Polyester, Polymerisate, beide mit einer OH-Zahl von jeweils 20 bis 300 , vorzugsweise 40 bis 220, und Phenolharze mit einer OH-Zahl von 100 bis 800, vorzugsweise 150 bis 300, und/oder den Rest einer Epoxydverbindung,

2811913

R^2 den Rest einer mindestens vierbasischen Carbonsäure mit einer in o-Stellung zur Esterbindung befindlichen COOH-Gruppe,

R^5 den Rest einer mindestens zweibasischen Carbonsäure mit einer in o-Stellung zur Esterbindung befindlichen COOH-Gruppe, wobei R^5 auch dieselbe Bedeutung wie R^2 haben kann,

bedeuten, wobei die Anhydridgruppen in Formeln (I) bzw. (Ia) zumindest teilweise durch COOH- und/oder Estergruppen ersetzt sein können und wobei die freien COOH-Gruppen in einem Anteil von 1 bis 100 % in Form eines Salzes der Komponente b) vorliegen.

Das Bindemittel kann neben dem Reaktionsprodukt der Formel (I) bzw. (Ia) noch nicht umgesetzte Einheiten mindestens einer der Komponenten a) bis c2) enthalten.

Je nach dem Anteil der Komponenten a) bis c2) bzw. deren noch nicht, teilweise oder ganz erfolgter Umsetzung liegt das erfindungsgemäße Bindemittel in Form eines Ein- oder Mehrkomponenten-Systems vor, das einen Hydrosolcharakter aufweist.

Unter "Polycarbonsäureeinheiten" sind somit Verbindungen zu verstehen, die freie Carboxyl-, Anhydrid- und Estergruppen jeweils allein oder in Kombination enthalten können. Typische Reste R^4 sind z.B. $-(CH_2)_s-$, worin $s = 2$ bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 ist, $-CH_2-CH-$, $-CH-CH=CH-CH-$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH-CH_2-$,

CH_3

ferner solche der Formeln (XXII) (siehe Formelblatt).

Als R^2 eignen sich verschiedene Systeme. So können in Formel (I) bzw. (Ia) z.B.

R^2 und R^5 gleich oder verschieden sein und einen Rest von Anhydriden der Formeln (II) bis (VIII) und (XI) bis (XV), wobei in diesen Formeln die an den Rest R^2 gebundene Anhydridgruppe von Formel (I) jeweils mit dargestellt ist und in Formeln (II) bis (IV)

R^3 ein Ringsystem der Gruppe Benzol-, Naphthalin-, Phenanthren-, Aminonaphthalin-, Bicycloocten-, Cyclopentan-, Tetrahydrofuranskelett und

030008/0002

COPY

ORIGINAL INSPECTED

2811913

R^4 einen zwei- bis fünfwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen, der gegebenenfalls mindestens einmal durch Sauerstoffbrücken oder durch eine $-HC=CH-$ Gruppe unterbrochen ist oder mit einer Estergruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen oder durch eine $COOH$ -Gruppe substituiert ist, einen aromatischen Rest mit 6 bis 43 C-Atomen gemäß Formeln (XVI) bis (XXI) (siehe Formelblatt), wobei die aromatischen Reste gegebenenfalls durch mindestens einen Rest R^6 der Gruppe Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen und Halogen substituiert sind, einen Piperanzinrest oder einen Rest der Formel (XXIII) oder (XXIV) (siehe Formelblatt), worin in Formeln (XX) und (XXI) X = die Bedeutung gemäß einer der Formeln (XXII) (siehe Formelblatt) hat,

r und u jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, y eine ganze Zahl von 1 bis 3 und z 1 oder 2

bedeuten.

Darüberhinaus kann R^5 auch den Rest eines Di- oder Tricarbon-säuresystems, z.B. von Trimellitsäure, Phthalsäure, 4-Aminophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Hexa- und/oder Tetrahydrophthalsäure, Naphthalsäure, 4-Aminonaphthalsäure, bedeute

Die erfindungsgemäßen Mischungen besitzen eine ungewöhnlich hohe Reaktivität. Sie ermöglichen eine Härtung, d.h. die Ausbildung eines polymeren Netzwerkes, bereits bei $0^\circ C$ zu erzielen.

Die Reaktionsprodukte (I) bzw. (Ia) lassen sich durch Umsetzung von oligo- bzw. polymeren Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen mit solchen Bis-anhydriden herstellen, die eine Gruppierung gemäß einer der Formeln (II) bis (VIII), (XI) und (XIII) bis (XV) aufweisen. Geeignete Bis-anhydride sind die der Formeln (III) bis (VIII), (XI) und (XIII) bis (XV), ferner beispielsweise Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Naphthalin-tetracarbonsäuredianhydrid, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäuredianhydrid, Cyclopentan-tetracarbonsäuredianhydrid, ferner die Anhydride

030008/0002

COPY

ORIGINAL INSPECTED

2811913

nach einer der Formeln (II) und (IIa) , wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Trimellithsäureanhydrid und/oder der Verbindung (IX), den Anhydriden gemäß Formeln (II) bis (VIII), (XI) und (XIII) bis (XV) und/oder anderen oligomeren Bisanhydriden erhalten werden.

Falls Carbonsäureeinheiten mit freiem COOH- oder Estergruppen erwünscht sind, ist es zweckmäßig, die Bisanhydride vor, während oder nach ihrer Ankoppelung an die Verbindungen R¹ oder vor ihrem Vermischen mit den Verbindungen c1) bzw. c2) zumindest teilweise zu hydrolysieren bzw. zu verestern.

In der Regel enthält das Reaktionsprodukt I) bzw. Ia) mindestens zwei COOH-Gruppen in Salzform und mindestens eine Estergruppe, so daß die an den Rest R¹ gebundenen Moleküle in Form eines Partialesters, vorzugsweise Halbesters, vorliegen, wobei die Estergruppe anstelle von oder zusammen mit einer Anhydridgruppe vorhanden sein kann. Solche Estergruppen können mit einwertigen Alkoholen wie Methanol, Äthanol, Hexanol, Octanol, Laurylalkohol, Stearylalkohol in iso- oder n-Form verestert sein. Diese Partialester können jeweils für sich oder im Gemisch mit anderen Carbonsäureeinheiten verwendet werden. Sie stellen ebenfalls ausgezeichnete Reaktionspartner für die Epoxydverbindungen dar. Wenn die Mischungskomponenten jedoch in dünner Schicht und in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit miteinander umgesetzt werden, so ist die Anwesenheit freier COOH-Gruppen nicht unbedingt erforderlich. In vielen Fällen dienen die Salzgruppen bzw. die in Orthostellung zur Estergruppe stehenden Carboxylgruppen als Starter. Sie werden bei der Reaktion mit Salzgruppen ist Feuchtigkeit notwendig - durch die Reaktion mit den Oxiranringen der Komponente c2) an die Komponente c2) gebunden und setzen sekundäre Hydroxylgruppen frei, welche ihrerseits durch Reaktion mit den Anhydridgruppen neue Carboxylgruppen freisetzen, die mit weiteren Oxiranringen unter Ringöffnung reagieren. So läuft auch hier eine Netzbildung ab, die nach einer Ausführungsform der Erfindung bereits unter milden Bedingungen, z.B. schon bei 0° C geführt werden kann.

Wenn das erfindungsgemäße Bindemittel in Form einer Mischung vor-

030008/0002

COPY

liegt, stellt man in der Regel zunächst ein stabiles Gemisch aus der Epoxydkomponente c2) und/oder der OH-Gruppen enthaltenden Komponente c1) her, dem man kurz vor der Verarbeitung die als Härter wirkenden Säureeinheiten a) der Formeln (II) bis (VIII) und (XI) bis (XV) bzw. deren reaktive Derivate - z.B. in Form ihrer Salze - zusetzt, wobei die Komponente b) ggf. gleichzeitig mit oder nach Komponente a) zugesetzt wird.

Es ist ferner möglich, daß die erfindungsgemäße Mischung neben dem Reaktionsprodukt (I) bzw. (Ia) zusätzlich mindestens eine nicht an eine Polymeren- oder Kondensationskette gebundene Polycarbonsäureeinheit, die eine Gruppierung gemäß Formeln (II) bis (IX), (XI) und (XIII) bis (XV) enthält, jedoch in mindestens teilweise hydrolysiert bzw. in Salzform und /oder Trimellitsäure enthält. Weitere freie Säuren sind z.B. solche der unter R^5 aufgezählten, ferner Tetrahydrofurantricarbonsäure, Benzofurantricarbonsäure, Benzofuranhexacarbonsäure. Auch diese zusätzlichen Säuren können neben Carboxylgruppen zumindest teilweise verestert unter Bildung freier Carboxylgruppen hydrolysiert oder versalzt sein. Auch in diesem Fall können die Mischungen bereits unter milden Bedingungen, z.B. bei Raumtemperatur oder sogar bei noch tieferen Temperaturen, z.B. 0°C , zu Filmen mit ausgezeichneten Eigenschaften aushärten. Gegebenenfalls können auch diese zusätzlichen Säuren in Form ihrer Partialester bzw. Partialsalze vorliegen. Die Esterbildung kann entweder am Reaktionsprodukt (II) bzw. (Ia) oder schon vor dessen Herstellung am Anhydrid bzw. an den freien COOH-Gruppen erfolgen.

Der Anteil der oligomeren Anhydridkomponente VI in Form der freien Säuren oder Salze, bezogen auf die Gesamtmenge der Polycarbonsäuren, beträgt zweckmäßig 0,1 bis 99,9, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%.

Falls die Polycarbonsäuren auch Trimellitsäure enthalten, so beträgt deren Anteil, bezogen auf die Gesamtmenge 0,1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%.

Der Begriff "polymere Polymerisations- und/oder Kondensationsprodukte" für R^1 umfaßt auch die Oligomeren. Die den Rest R^1

2811913

des Reaktionsproduktes (I) bzw. (Ia) bildenden bzw. im Bindemittel frei vorhandenen Polyester können in an sich bekannter Weise aus bekannten Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure,

Trimellitsäure, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle bzw. aus Gemischen oder Anhydriden der genannten Säuren, sofern diese existieren, hergestellt sein. Geeignete Alkoholkomponenten dieser Polyester sind z.B. mehrwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, die Propan-diole, Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Neopentylglykol, Diäthylenglykol, Cyclohexyldimethanol, Trimethylpentadiol, Trimethyloläthan oder -propan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Bishydroxyäthyliso- oder -terephthalsäureester, Tris-hydroxyäthylisocyanurat, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Linoleylalkohol, äthoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen oder dergleichen, je-weils einzeln oder im Gemisch.

Die Polyester im Bindemittel bzw. vom Reaktionsprodukt (siehe Formel (I) und (Ia)) können auch durch mindestens teilweisen chemischen Abbau von hochmolekularen Polyestern aromatischer Natur, wie Terephthaläsure-Äthylenglykol- oder -Butandiol-Polyestern, Isophthalsäure-Äthylenglykol- oder Hexandiol-Polyestern, unter Einwirkung von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen, Estern, Dicarbonsäuren oder dergleichen entstanden sein. Bei etwa erfolgter Umsetzung mit einwertigen Alkoholen können diese im Unter-schuß umgesetzt worden sein.

Die Kondensationsharze - auch in Form von Polyestern - schließen auch solche mit mindestens einer der folgenden Gruppen Ester, Amid, Imid, Äther, Thioäther, Sulfon, Amin, ein. Die Hydroxylgruppen des Restes R^1 können auch phenolisch, vorzugsweise jedoch alkoholisch sein. Geeignet sind vor allem Polymerisationsprodukte, die in bekannter Weise durch Homo- oder Copolymeri-

/13

030008/0002

COPY
ORIGINAL INSPECTED

sation von Hydroxyalkylacrylaten, bzw. -methacrylaten, bzw. Maleinaten mit olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylsäurealkylestern, Allylverbindungen, Cyclopentadien und dessen Derivaten hergestellt sind.

Ferner kommen beispielsweise in Frage Polymerisationsharze in Form von Polyvinylalkohol, Copolymeren aus Vinylalkohol mit ungesättigten Monomeren, wie Styrol und/oder Acrylsäureester, wobei diese Copolymeren zumindest partiell verseift sind; Phenolharze mit freien Hydroxymethyl- und/oder Hydroxyäthylgruppen.

Geeignete Phenolharze mit freien OH-Gruppen sind z.B. Resole. Geeignete Phenolkomponenten sind ein- oder mehrwertige, ein- oder mehrkernige Phenole, wie Phenol, die verschiedenen Kresole, Xylenole mit zwei Wasserstoffatomen in ortho- und/oder para-Stellung zur Hydroxylgruppe, Butylphenole, Naphthol, Resorcin, Diphenylolmethan, Diphenylolpropan, vorzugsweise jedoch solche mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, z.B. Phenol oder Resorcin. Als Aldehydkomponente für die Phenolharze können z.B. Formaldehyd in wässriger Lösung, als Paraformaldehyd oder in Form anderer formaldehydabspaltender Substanzen, wie Trioxan, Acetaldehyd, z.B. in Form acetaldehydabspaltender Substanzen, höhere Aldehyde, wie Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd verwendet werden.

Als Alkylphenole werden gegenüber Formaldehyd di- oder trifunktionelle Alkylphenole, insbesondere o- oder p-Alkylphenole mit geraden oder verzweigten Ketten oder cyclischen Alkyl- oder Aralkylresten, deren Alkylgruppe 1 bis 20 C-Atome aufweist, wie p-Isopropyl-, p-tert.-Butyl-, p-Iso-octyl-, p-Iso-nonyl-, p-Iso-dodecyl-, o-sec.-Butyl-, o-Isononyl-, o-Iso-dodecyl-, p-Cyclohexyl- sowie 3,5-Diisopropyl- und 3,5-Di-isobutylphenol eingesetzt. Alle Alkylphenole können auch untergeordnete Mengen höher alkylierter Phenole enthalten. Vorzugsweise werden jedoch die Iso-Verbindungen der vorgenannten Reste, ferner tert.-Butylphenole eingesetzt.

Geeignete Resole sind solche, bei denen bei der Kondensation das Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1:(0,9 bis 1,8), vorzugsweise 1:(0,95 bis 1,4) beträgt.

030008/0002

/14

COPY

Geeignete Epoxydverbindungen - sowohl für R^1 als auch frei im Bindemittel vorliegend - sind z.B. Polyepoxyd-alkane mit einer C-Zahl von 4 bis 20, vorzugsweise von 4 bis 12, und einer Oxiranringzahl von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4; ferner epoxydierte Butadienöle, deren C-Alkylierungsprodukte, z.B. Isoprenöle; aliphatische Glycidyläther, z.B. Glycidyläther von Polyolen, wie Äthylenglykol, Di- und/oder Triäthylenglykol, 2,2-Dimethyl-propandiol, Propandiol-1,2 oder -1,3, Butandiol-1,4 oder -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, ferner Glycerin, Trimethylolpropan, Cyclohexyldimethanol, Siloxangruppen enthaltende Glycidyläther, epoxydierte Fettsäureester, z.B. epoxydiertes Sojaöl, epoxydiertes Leinöl, bzw. dimere und/oder trimere Verbindungen dieses Typs; alicyclische Bis-epoxyde, z.B. Vinylcyclohexendioxyd, Limonendioxyd, Bis-(epoxy-cyclohexyl)-methan, bzw. -propan, Dicyclopentadiendioxyd, Bis-(epoxy-cyclopentyläther); epoxydierte aliphatische und/oder cycloaliphatische Allyläther, und/oder Allylester, z.B. Bis(-epoxy-propyl)-hexahydrophthalat, Bis(-epoxy-propyl)-adipat; aber auch epoxydierte Polyester und/oder oligomere bzw. polymere Glycidylacryl- bzw. -methacrylsäureester und/oder deren Copolymere, z.B. mit Acryl- bzw. Methacrylsäureestern, Maleinsäureestern, Äthylen, Propylen, Butylen, Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Vinylcyclohexan; trimerisierte Epoxydverbindungen, z.B. Triglycidylisocyanurat, jeweils einzeln oder im Gemisch.

Monoepoxyde

Zusätzlich können auch Gemische der Epoxydverbindungen bzw. allein oder im Gemisch mit vorstehenden Epoxyden zum Einsatz kommen. Geeignete Monoepoxyde sind z.B. Olefinoxyde, wie Octylenoxyd, Butylglycidyläther, Allylglycidyläther, Phenylglycidyläther, p-Butylphenolglycidyläther, Kresylglycidyläther, 3-(Pentadecyl)-phenolglycidyläther, Styroloxyd, Glycidylmethacrylat, Cyclohexenvinylmonooxyd, Dipentenmonooxyd, -Pinenoxyd, Glycidylester von tert.-Carbonsäuren. Insbesondere kann die nicht als Reaktionsprodukt gebundene Komponente b) in Form von mindestens einem Polyepoxyd ggf. im Gemisch mit mindestens einem Monooxyd vorliegen.

Unter den genannten Epoxydverbindungen reagieren insbesondere aliphatische und cycloaliphatische sowohl in freier als auch in gebundener Form sehr leicht mit den Carbonsäureeinheiten c) bzw.

deren COOH- und/oder Salzgruppen unter Vernetzung und Polymerenbildung.

Geeignete Alkali- oder Erdalkaliverbindungen sind beispielsweise Hydroxyde, Oxyde, Carbonate, von Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Barium, Zink, Aluminium oder dergleichen bzw. Salze dieser Metalle mit Carbonsäuren bzw. Aminosäuren mit tert. oder quartärem N-Atom, z.B. Acetate oder Salze der N,N-Diäthylaminoessigsäure, der 2-(Dimethylamino)-propionsäure, Tri- oder Tetra-(carboxylalkyl)-amin, jeweils einzeln oder im Gemisch. Geeignete Amine zur Salzbildung sind z.B. solche der Formel R^6-N-R^7 (XXV),
 $\begin{matrix} R^8 \\ | \\ R^6-N-R^7 \end{matrix}$ (XXV),

eine Morpholinverbindung oder ein quartäres Ammoniumsalz einer Monocarbonsäure mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, wobei in Formel (XXV) R^6 , R^7 und R^8 jeweils gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Aryl, z.B. Benzyl, Alkyl mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl, wie Cyclohexyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, bedeuten. Beispielsweise seien genannte Trimethyl-, Triäthyl-, Tributylamin, N-Dimethyl-cyclohexylamin, N-Dimethylbenzylamin. In machen Fällen kann es erforderlich sein, die salzbildenden organischen Basen im Überschuß gegenüber den Carboxylgruppenäquivalenten zu verwenden. Die anorganischen Kationen werden in der Regel im Unterschluß eingesetzt.

Das Verhältnis von Anhydridgruppen im Reaktionsprodukt (I) bzw. (Ia) zu den freien OH-Gruppen der Komponente c1) kann in weiten Grenzen variiert werden, z.B. von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise von 20:1 bis 1:20.

In vielen Fällen erhält man bereits unter milden Bedingungen, wie bei Raumtemperatur, z.B. bei 20° C oder leicht erhöhter Temperatur, z.B. 80° C und/oder bei Einbrennbedingungen, z.B. bei 120° C, und höher, auch ohne Katalysator eine ausgezeichnete Vernetzung. Jedoch wird durch Temperaturerhöhung, z.B. auf 30 bis 210, vorzugsweise 80 bis 190° C, die Härtingszeit außerordentlich verkürzt. Daher werden auch unter Schocktrocksbedingungen, wie sie beispielsweise bei Coil- oder Can-Coating-Verfahren verwendet werden, also bei Temperaturen von 200 bis

030008/0002

bis 350° C und extrem kurzen Zeiten, z.B. 10 Sekunden bis 3 Minuten, bereits ausgezeichnete Beschichtungen erhalten. Das Verhältnis der freien Carboxylgruppen der Polycarbonsäure-einheiten a) zum Epoxydgruppenäquivalent in den Epoxydverbindungen c2) kann 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20 betragen. Innerhalb des bevorzugten Bereichs, z.B. bei einem Verhältnis von 1:1, ergeben sich besonders gute filmbildende Eigenschaften. In machen Fällen kann jedoch auch ein Überschuß an COOH-Gruppen erwünscht sein, z.B. zur Verbesserung der Haftung. Gegebenenfalls macht man auch von überschüssigen Epoxydgruppen Gebrauch, z.B. bei stark lipophilen Systemen, z.B. für Primer. Das gegenseitige Verhältnis wird man daher je nach dem gewünschten Verwendungszweck abstimmen. In der Regel liegt es jedoch innerhalb des angegebenen Bereichs.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung zusätzlich noch mindestens ein wärmehärtbares Kunstharz der Gruppe Melaminharz und Harnstoffharz jeweils einzeln oder im Gemisch in einem Anteil von bis zu 30, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% des Gesamtfestkörpergehalts. Durch einen solchen Zusatz kann insbesondere bei Härtung unter erhöhter Temperatur eine erhebliche Steigerung der Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit erzielt werden.

Geeignete Aminharze sind Harnstoff- und/oder Melaminharze mit freien OH-Gruppen, die gegebenenfalls teilweise mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen veräthert sind. Das Molverhältnis Melamin-Formaldehyd bei der Kondensation beträgt gewöhnlich 1:2 bis 4,5. Als Melaminkörper sind Penta - und Hexamethylolmelamin vorzuziehen.

Zur Beschleunigung bei der Umsetzung der Komponenten a) bis c2) und/oder bei der Härtung kann es zweckmäßig sein, der Mischung einen Katalysator in einem Anteil von bis zu 5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Festkörpergehalt, zuzusetzen. Geeignete basische Katalysatoren sind z.B. Diazabicyclooctan, Diazabicyclo-nonen, bzw. -undecen, Imidazolderivate, wie 3-Methyl-

2811913
Phenyl- oder Cyclohexylimidazol, Trialkylamine, wie Triäthyl-, Tributyl-, Tricyclohexylamin, N-Alkylpiperidine, N,N'-Dialkylpiperazine, Trialkyl- bzw. Triaryl-phosphine, N,N'-Tetraalkyl-aminoalkyl-oxamide, N-Dialkylaminoalkyl-oxamidsäurealkylester, ferner die oben als Komponente b) genannten Amine, Hydroxyde, Carbonate und Salze organischer Säuren der Alkalimetalle, wie z.B. Lithiumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Lithiumbenzoat, ferner deren Additionsverbindungen mit Kronenäthern oder ähnlichen Liganden sowie Alkalisalze der Polycarbonsäureeinheiten der Formeln (I) und (Ia). Auch Chelate des Magnesiums, Aluminiums und des Titans, wie sie z.B. in der deutschen Patentanmeldung P 27 23 492.0 als Carboxylgruppen-Acceptoren beschrieben sind, sind zur Katalyse geeignet. Die vorstehend genannten Amine bzw. Phosphine können auch in Form quartärer Hydroxyde bzw. Halogenide vorliegen, z.B. N-Dimethyl-N-lauryl-N-benzyl-ammonium-chlorid, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Triphenyl-benzyl-phosphonium-bromid.

Darüberhinaus katalysieren auch Salze der vorgenannten organischen Basen mit organischen Säuren, z.B. mit Essigsäure, Propionsäure, Laurinsäure oder Salizylsäure die beanspruchten Reaktionen. Es können auch Katalysatoremischungen zum Einsatz kommen.

Die Katalysatoren für die Bildung des Reaktionsproduktes (I) bzw. (Ia) bzw. für die Härtung können gleich oder verschieden sein. Sie können in jeder Stufe der Umsetzung der Komponenten a) bis c2) zugesetzt werden. Es ist aber nicht unbedingt erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel, insbesondere die Reaktionsprodukte (I) bzw. (Ia), sind in der Regel klare bis milchig trübe, je nach ihrem chemischem Aufbau niedrig- bis hochviskose Flüssigkeiten von ausgezeichneter Lagerstabilität. Ihr Festkörpergehalt ist in weiten Grenzen variierbar. Sie können aber auch pastösen Charakter haben. Sie können einen hohen Anteil an Pigmenten und/oder Füllstoffen enthalten. Dabei zeigen sie außerordentlich gute Benetzungseigenschaften. Sie sind ohne Lösungsmittelzusatz mit Wasser beliebig verdünnbar ohne auszuflocken und zeigen keinerlei Viskositätsanomalien. Sie können

daher zweckmäßig in Form einer wäßrigen Lösung, gegebenenfalls auch im Gemisch mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Lösungsmitteln vorliegen. Ganz allgemein werden die erfindungsgemäßen härtbaren Bindemittel den verschiedensten Einsatzzwecken gerecht.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge

- a) eine halogenfreie Polycarbonsäureeinheit,
- b) eine mit COOH-Gruppen ein Salz bildende Substanz der Gruppe Alkali-, Erdalkali-Salze, organische Basen und/oder Ammoniak mit
- c1) ein OH-Gruppen enthaltendes Polymeres und/oder
- c2) eine Epoxydverbindung,

unter Bildung von Reaktionsprodukten der Formel (I) bzw. (Ia) (siehe Formelblatt) umgesetzt werden, wobei etwa vorhandene Anhydridgruppen in einer beliebigen Verfahrensstufe, spätestens während der Salzbildung, hydrolysiert werden. Die Hydrolyse kann auch nur partiell erfolgen.

Die Umsetzung kann in einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu 4 Stufen erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, daß

I) in erster Stufe das OH-Gruppen enthaltende Polymer c1) mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt und das Umsetzungsprodukt in zweiter Stufe hydrolysiert wird, worauf in dritter Stufe die Epoxydverbindung c2) und darauf in vierter Stufe die Komponente b) unter Salzbildung umgesetzt wird oder

II) in erster und zweiter Stufe wie unter I) gearbeitet wird, daß in dritter Stufe die Salzbildung mit Komponente b) erfolgt und in vierter Stufe die Epoxydverbindung c2) umgesetzt wird oder

III) in erster Stufe die Polycarbonsäureeinheit a) in Form des Anhydrids hydrolysiert wird oder daß man von der Polycarbonsäureeinheit a) unmittelbar in Form der freien Säure ausgeht und diese bzw. das Hydrolyseprodukt mit der Epoxydverbindung c2) umsetzt, worauf die Salzbildung durch Umsetzung mit Komponente b) erfolgt oder

2811913

- IV) in erster Stufe das OH-Gruppen enthaltende Polymer c1) mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt und das Umsetzungsprodukt in zweiter Stufe hydrolysiert wird und daß in dritter Stufe oder gleichzeitig mit der Hydrolyse die Salzbildung mit Komponente b) erfolgt, oder
- V) in erster Stufe die Komponenten c1) und c2) gleichzeitig mit der Polycarbonsäureeinheit a) umgesetzt werden, worauf die Hydrolyse und die Salzbildung mit Komponente b) entweder gleichzeitig oder nacheinander erfolgen oder
- VI) in einer Verfahrensstufe die Komponenten a) bis c2) unter gleichzeitiger Hydrolyse umgesetzt werden oder
- VII) die Polycarbonsäureeinheit a) in erster Stufe mit Komponente b) unter Salzbildung umgesetzt und, sofern Komponente a) Anhydridgruppen enthält, gleichzeitig der Hydrolyse unterworfen wird, und daß das so erhaltene Produkt in zweiter Stufe mit der Epoxydverbindung c2) umgesetzt wird.

Je nach den eingesetzten Mengenverhältnissen der Komponenten a) bis c2) können in dem Bindemittel noch nicht umgesetzte Anteile der Komponenten a) bis c2) vorhanden sein. Es ist jedoch auch möglich, daß weitere Anteile dieser Komponenten nachträglich noch zusätzlich zum Reaktionsprodukt zugesetzt werden, wobei die chemische Struktur der umgesetzten und der nachträglich zugegebenen Komponenten gleich oder verschieden sein kann, je nach dem gewünschten Verwendungszweck bzw. den Eigenschaften der erfindungsgemäßen Bindemittel.

Wie die vorstehenden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigen, ist es in machen Fällen auch möglich, einen gesonderten Verfahrensschritt der Hydrolyse wegzulassen, ebenso entweder die chemische Umsetzung der Komponente c1) oder der Komponente c2) zur Bildung des Reaktionsprodukts der Formel (I) bzw. (Ia).

Die zur Hydrolyse verwendete Wassermenge kann bis zu 500 %, vorzugsweise 5 bis 300 %, der theoretisch erforderlichen Menge betragen.

2811913

Aufgrund ihres unterschiedlichen chemischen Aufbaus sind die erfindungsgemäßen Bindemittel für eine vielseitige Anwendung geeignet, z.B. zur Herstellung von bei Raumtemperatur oder in der Wärme härtenden Beschichtungssystemen. Sie sind auch kombinierbar mit wäßrigen Kunststoffdispersionen, wie eines Thermoplasten, z.B. solchen auf Basis von Polyvinylacetat, -vinylchlorid, Acryl- und/oder Methacryl-Polymeren, Polyvinyläther, -chloropren, -acrylnitril und Äthylen-Butadien-Styrol-Copolymerisaten. Besonders verträglich sind sie mit Dispersionen solcher Copolymerisate, die durch Pfropfen mit geeigneten Monomeren, z.B. Hydroxyalkylacrylat bzw. -methacrylat, wobei der Hydroxyalkylrest z.B. der Hydroxyäthyl- oder -propylat ist, Acrylsäure, Maleinsäure oder deren Estern, Vinylestern von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren oder dergleichen stärker polar gemacht wurden. Gegebenenfalls werden die Dispersionen zusammen mit Dispersionshilfsmitteln eingesetzt.

Mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln, die eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber UV-Strahlung aufweisen, können unpigmentierte, pigmentierte oder mit anderen Füllstoffen versehene Beschichtungssysteme, z.B. Lacke, hergestellt werden, die gegebenenfalls auch unter der Einwirkung von Katalysatoren bereits bei Raumtemperatur genügend rasch härten und dann Überzüge mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften liefern. Man erhält dabei Filme mit hoher mechanischer Festigkeit und hoher chemischer Beständigkeit.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel lassen sich auf die verschiedensten Unterlagen aufbringen, sofern diese den Härtungstemperaturen des Überzugs standhalten. Geeignete Unterlagen sind z.B. Keramik, Holz, Glas, Beton, Kunststoffe, vorzugsweise Metall, wie Eisen, Zink, Titan, Kupfer, Aluminium, Stahl, Messing, Bronze, Magnesium oder dergleichen, wobei die Unterlagen gegebenenfalls noch durch geeignete mechanische und/oder chemische Vorbehandlung haftfreudiger bzw. korrosionsbeständiger gemacht werden können. Jedoch haften die erfindungsgemäßen Bindemittel ausgezeichnet auf den verschiedensten Metallunterlagen ohne haftvermittelnde Grundierung bzw. Zwischenschicht. Die gute Haftung dieser Lackierungen entspricht den Werten GT OA bis GT 1A nach den Prüfvorschriften ge-

030000/0002

2811913

maß DIN 53 151. Außerdem lassen sich diese Überzüge sehr gut verformen, weisen hohe Wetterbeständigkeit und ausgezeichnete chemische Beständigkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für die Herstellung von korrosionsschützenden Überzügen und/oder Zwischenbeschichtungen für die verschiedensten Anwendungsgebiete geeignet, insbesondere als resistente Lackierungen und Mattlackierungen. Weiter eignen sie sich für die Beschichtung und Auskleidung von Gegenständen, die mit Treibstoffen und Lösungsmitteln in Berührung kommen, außerdem für Schutzüberzüge gegen atmosphärische Einflüsse, wie Straßenmarkierungen, Bauteile für elektrotechnische Zwecke bzw. deren Elemente, insbesondere für elektrische Leiter, sowie für Beschichtungen von thermisch beanspruchten Gegenständen.

Aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Mittel auch hervorragend für die Einschichtlackierung geeignet. Je nach Wahl der Komponenten können mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschichtete Bleche nachträglich durch Tiefziehen, Abkanten, Profilieren, Prägen oder dergleichen ohne nennenswerte Beeinträchtigung der übrigen günstigen Eigenschaften verformt werden. Die haftende Überzugsschicht kann unverändert bleiben, sie kann aber auch als Zwischenschicht, also als Unterlage für weitere Überzüge dienen, die wiederum aus demselben oder einem anderen üblichen Beschichtungsmaterial bestehen können.

Die erhaltenen Überzüge stellen je nach Wunsch glänzende oder matte Filme mit ausgezeichneter mechanischer und chemischer Beständigkeit und mit guter Wetterstabilität dar. Andererseits ist es auch möglich, Mattlacke mit hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften herzustellen. Hierfür ist überraschenderweise kein hoher Anteil an Pigmenten und Füllstoffen erforderlich.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel besteht in ihrer Eignung als vernetzbares Harz mit emulgierender Wirkung oder Schutzkolloide, Verdickungs- bzw. Thixotropier-

030008/0002

mittel für wäßrige Dispersionen und Kunstharze. Wegen ihrer guten Verdünnbarkeit und ihrer anderen günstigen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Bindemittel auch zur Verwendung für die Elektrotacklackierung.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel für mit Wasser verdünnbare Klebstoffe. Auch als Bindemittel für textile, organische und/oder anorganische Materialien sind sie einsetzbar. Sie sind auch zur Verwendung für härtbare Formmassen, Gießharze, Kitte, zellige oder poröse Stoffe, wie Schaumstoffe und als Isolierlack geeignet.

In den folgenden Vorschriften und Beispielen bedeuten jeweils, wenn nicht anders angegeben, T Gewichtsteile und % Gewichtsprozent. Die Zusammensetzung der Anhydride bzw. der Säuren, die durch Hydrolyse aus den Anhydriden gewonnen wurden, wurde jeweils mittels Gel-Permeationschromatographie bestimmt.

Wenn nicht anders angegeben, werden als Polycarbonsäure-Komponente a) jeweils Anhydridgemische hergestellt durch Umsetzung von Trimellitsäureanhydrid mit Propandiol-1,2, bestehend aus Trimellitsäureanhydrid und Anhydriden (XIV) und (XV) und als OH-Gruppen enthaltende Komponente c) jeweils Polyester, hergestellt auf der Basis von Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Propanol und Glycerin verwendet.

COPY

030008/0002

Als Epoxydverbindungen c₂) werden verwendet:

2811913

- A - epoxydiertes Leinöl
- B - " Sojaöl
- C - " Butadienöl
- D - Pentandiol-1,5-diglycidyläther
- E - 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat
- F - Diphenylolpropan-bis-glycidyläther
- G - Tetrahydrophthalsäurebisglycidylester
- H - Dicyclopentadiendioxyd
- I - Hexafluor-diphenylolpropan-bisglycidyläther
- J - Epoxydest. Phenol-Formaldehyd-Novolak
- K - 1,3-Bis-[3(2,3-epoxypropoxy)-propyl]-tetramethyldisiloxan

Beispiele

I) Herstellung des Reaktionsprodukts (I) bzw. (Ia)

1) (4-Stufen-Eintopf-Methode)

100 T Anhydrid-Gemisch (Säurezahl = $SZ/H_2O = 560$) und 30 T Aceton werden bei 50 °C homogenisiert. Dazu wird eine Lösung von 127 T eines Polyesters (OH-Zahl = 107) in 70 T Methyläthylketon innerhalb einer Stunde zugetropft. Bei 90 °C wird so lange gerührt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl in Wasser von 197 (bezogen auf 100%iges Harz) erreicht hat. Danach werden noch 15 T Wasser zugemischt. Nach 6stündige Rühren bei 80-90 °C liegt die Säurezahl in Butanol bei 180 (100%iges Harz). Die Gemischtemperatur wird auf 60 °C gesenkt und 133 T eines epoxydierten Leinöls (Epoxydzahl = 8,9) innerhalb von 2 Stunden zuge- tropft. Die Mischung wird so lange gerührt, bis die Säurezahl in Butanol auf 90 abgesunken ist. Danach wird eine Mischung von 56 T Dimethylaminoäthanol in 540 T Wasser eingerührt. Es wird eine hell- gelbe, opaleszierende Lösung erhalten. Abschließend wird bei 0,1 bar und 40 °C das organische Lösungsmittel abdestilliert. Nach Filtration wird eine gelbliche, praktisch klare wäßrige Harzlösung erhalten. Diese zeigt im Ultramikroskop deutliche Beugungsscheibchen. Der Festkörper- gehalt (1 h bei 125 °C) beträgt ca. 39 %.

Gegebenenfalls kann man auch so vorgehen, daß das organische Lösungs- mittel zumindest teilweise im Endprodukt belassen wird.

030008/0002

COPY

ORIGINAL INSPECTED

Die Reaktionsprodukte nach Beispielen 2 bis 24 werden analog Beispiel 1 hergestellt.

25) (2-Stufen-Methode)

131,4 T Epoxyverbindung A) (EP-Zahl = 8,9) werden bei 40 °C mit 183,6 T einer 66,7%igen Lösung eines Polyesters mit freien OH-Gruppen (OH-Zahl = 107) 30 Minuten homogenisiert. Danach werden 100 T gepulvertes Anhydridgemisch (SZ/H₂O = 550) innerhalb einer Stunde in kleinen Portionen eingetragen. Die Mischung wird bei 50°-70 °C so lange gerührt, bis eine Probe in Wasser/Ammoniakwasser 25%ig (3:1) klar löslich ist. Dies ist nach etwa 5 Stunden der Fall. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum (0,1 bar) vom Lösungsmittel befreit und eine Mischung von 57 T Ammoniakwasser (25%ig) und 450 T Wasser eingerührt. Es wird eine hellgelbe, leicht opaleszierende Harzlösung erhalten. Der Festkörper beträgt ca. 41 %.

26) (3-Stufen-Methode)

185 T Epoxydverbindung B (EP-Zahl = 6,4), 188 T Polyacrylat mit freien OH-Gruppen (OH-Zahl = 70), 30 T Wasser werden bei 30 °C verrührt. Nach Zugabe von 0,1 T Triäthylamin und 0,5 T Essigsäure werden innerhalb von 3 Stunden 90 T Anhydridgemisch (SZ/H₂O = 498) eingetragen. In 4 Stunden wird die Temperatur auf 55 °C gesteigert und bei dieser Temperatur so lange gerührt, bis eine Probe des Reaktionsgemisches in Ammoniakwasser (siehe Beispiel 25) bis auf eine geringe Opaleszenz löslich ist. Nach Einrühren einer Mischung aus 60 T Dimethylaminoäthanol und 600 T Wasser wird eine milchige Harzlösung mit einem Festkörpergehalt von 42,8 % erhalten.

Nachstehende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Herstellung und Aufbau der erfindungsgemäßen Bindemittel in Form der Reaktionsprodukte (I) bzw. (Ia).

Darin haben die Bezeichnungen für Lösungsmittel folgende Bedeutung

MEK	-	Methyläthylketon
Ac	-	Aceton
Tol	-	Toluol
Xyl	-	Xylol
CHX	-	Cyclohexan
MIK	-	Methylisopropylketon

030008/0002

COPY

ORIGINAL KAPITEL III

2811913

In Tab. 1 bedeutet "Anfangs-SZ" die Säurezahl des Reaktionsproduktes aus dem OH-Polymeren c_1) und der Polycarbonsäureeinheit a) vor der Hydrolyse. "End-SZ 1" bedeutet Säurezahl dieses Produktes nach der Hydrolyse. "End-SZ 2" bedeutet die Säurezahl nach der Umsetzung mit der Epoxydverbindung c_2).

Lacktechnische Prüfung

Die nach Beispielen 1 bis 26 hergestellte wäßrige Bindemittellösung wird in einer Perlmühle oder einer Kugelmühle mit Titandioxydpigment (1:1, bezogen auf Festharz) homogenisiert, mit Wasser auf Spritzviskosität (20 DIN-sec/4 mm-Becher) eingestellt und auf phosphatiert Eisenblechen mit der Spritzpistole in bekannter Weise aufgebracht.

27) (Kombination mit Dispersionen für Einbrennzwecke)
200 T der wäßrigen Harzlösung aus Beispiel 2 (34,4 % Festkörper, s. Tab. 1) werden mit 163 T Titandioxydpigment in einer Perlmühle homogenisiert. Danach werden 272 T einer Acrylatdispersion (50%ig in Wasser), die zur besseren Verträglichkeit ca. 5 Mol-% Hydroxyäthylacrylat einpolymerisiert enthält, und 14 T Hexamethoxymethylmelamin zugegeben. Das Gemisch wird wie die Proben 1-26 eingestellt.

28) (Kombination mit Dispersionen für die Lufttrocknung)
200 T der wäßrigen Harzlösung aus Beispiel 2 (34,3 % Festkörper, s. Tab. 1) werden mit 150 T Titandioxydpigment in der Perlmühle homogenisiert. Danach werden 280 T einer Polyvinylchlorid-Vinylacetat-Äthylen-Dispersion (50%ig in Wasser) mit einer Glasübergangstemperatur von 20 °C eingemischt. Die Bindemittelkombination wird mit Ammoniak (10%ig in Wasser) auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. Das Bindemittelgemisch kann in dieser Form durch Streichen oder Rollen z. B. auf Holz oder - nach Probe 28 auf phosphatiertes Eisenblech - als Malerlack appliziert werden. Es werden hochglänzende, gilbungsbeständige Lackierungen erhalten.

29) (Kombination mit Melaminharzen)
300 T des wäßrigen Bindemittelsystems aus Beispiel 10 (33,8 % Festkörper, s. Tab. 1) werden mit 10 T Hexamethoxymethylmelamin und 105 T Titandioxydpigment in der Kugelmühle homogenisiert. Nach Verdünnen auf Spritzviskosität (30 DIN-sec/4 mm-Becher) mit Wasser wird das Bindemittel auf phosphatierte Bleche aufgebracht, gehärtet und geprüft.

000006/0002

COPY

30) (Kombination mit Melaminharz)

300 T des wäßrigen Bindemittels aus Beispiel 7 (41 % Festkörper, s. Tab. 1) werden mit 5 T Hexamethoxymethylmelamin und 100 T Titan-dioxydpigment in der Perlmühle homogenisiert und die Masse wie Probe 29 weiterverarbeitet.

2811913

31) (Elektrophoreselack)

Das in Beispiel 10 beschriebene wäßrige Bindemittel wird nach bekannten Methoden mit Eisenoxydrot pigmentiert (100:50, fest auf fest). Anschließend wird das pigmentierte Bindemittel mit Wasser/Äthylenglykolmonoäthyläther (10:1) auf 15 % Festkörper verdünnt. Das Elektrophoresebad wird auf 25 °C eingestellt und phosphatierte Eisenbleche eingehängt. Bei einer Spannung von 150 V wird das Bindemittel an der Anode abgeschieden. Nach Trocknen und Einbrennen werden hoch salzsprühbeständige und chemikalienbeständige Überzüge erhalten, auf denen andere Beschichtungen hervorragend haften.

Die Filme aus Proben 1 bis 31 wurden unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen gehärtet und geprüft. Die Prüfergebnisse sind ebenfalls in Tab. 2 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeichnen sich die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erhaltenen Überzüge durch ausgezeichnete Pendelhärte, Glanz, hohe Lösungsmittel- und Wasserbeständigkeit, sehr gute Elastizitätseigenschaften, wie die Erichsen- und Schlagtiefung zeigen, aus. Außerdem zeigen die Gitterschnittswerte durchweg die ausgezeichnete Haftung der Filme auf metallischen Unterlagen.

030008/0003

COPY

Tabelle 1

Beispiel	2	3	4	5	6	7
Anhydridgemisch a)					Pyromellitsäureanhydrid	
Säurezahl in H ₂ O	560	498	486	486	1028	500
T	100	100	100	100	100	50
Lösungsmittel	MEK	Ac/Tol (1:1)	Xyl	Pentanol-3	Ac/CHK (3:1)	-
T	75	104	108	107	172	-
OH-Polymer C ₁)	Polyester	Polyester	Polyester	Polyester	Polyester	Polyacrylat
OH-Zahl	112	88	88	88	86	100
T	121	141	141	142	300	208
H ₂ O/T	15	12	12	12	16	7,5
Katalysator	Piperazin	Diazabicyclooctan	Li-benzoat	N-Phenylimidazol	Triäthylamin	K ₂ CO ₃
T	0,5	0,2	0,3	0,25	1,0	0,7
Anfangs-SZ	195	168	165	168	248	124
H ₂ O						109
End-SZ 1	180	168	168	166	221	
n-Butanol						A
Epoxydverbindung C ₂)	A	A	A	A	A	8,7
EP-Zahl	8,80	8,7	8,7	8,7	9,0	62
T	131	132	132	131	290	64
End-SZ 2	93	88	86,5	86,6	221	281
n-Butanol						119
Salzbildner b)	Ammoniak	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin	Dimethylaminoäthanol	Triäthylamin
T	40 (25%ig)	45 (40%ig)	42 (60%ig)	67,9 (45%ig)	72	38
H ₂ O T	530	860	860	858	1033	400

030008/0002

COPY 1

BAD ORIGINAL

anhydridgemisch a)

Säurezahl in H ₂ O	556	498	486	473
T	100	100	101	106
Lösungsmittel	EA/MEK (1:3)	MIK	Xyl/MEK	Ac
T	115	105	200	105
OH-Polymer C ₁)	Polyester	Polyester	Polyester	Polyester
OH-Zahl	88	85,6	30	72,8
T	176	145	413	145,4
H ₂ O/T	15	12		
Katalysator	N,N-Dimethylanilin	Tributylamin	11,7	15
T	1,0	1,5	Trimethylamin/Essigsäure (2:1)	Tris-Dimethylaminophenol
Anfangs-SZ			1,7	0,7
H ₂ O	164	161	98,4	159,4
End-SZ 1	142	161	100,7	161,0
n-Butanol				
Epoxydverbindung C ₂)	B	D	A	C
EP-Zahl	6,1	10,7	8,65	6,0
T	177	105	167	187
End-SZ 2	90,6	89	61	79,7
n-Butanol				
Salzbildner b)	Dimethylaminoäthanol	N-Cyclohexyl-N-Äthylamin	Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol
T	36,2	80	63	38
H ₂ O T	680	513	1400	642
Festkörper %	40,1	42,7	33,8	43,9

030008/0002

Beispiel	12	13	14	15
Anhydridgemisch a)				Benzophenontetracarbonsäureanhydrid
Säurezahl in H_2O	557	498	498	742
T	100	100	100	100
Lösungsmittel	Tol/Ac (1:1)	MEK	Ac/Xyl (2:1)	CHX/Tol (4:1)
T	110	130	90	140
OH-Polymer C_1)	Polyester	Polyester	Polyester	Polyester
OH-Zahl	73	62,5	53,7	85,6
T	158	199	108,3	203
H_2O/T	10	15	11,5	12
Katalysator	K-Kronenäther	N,N-Tetramethylaminoäthan	Tributylamin	N,N'-Dimethylpiperazin
T	0,08 (auf K gerechnet)	0,3	1,0	1,5
Anfangs-SZ	165	138	210	170,7
H_2O				
End-SZ 1	158	137	199	172,9
n-Butanol				
Epoxydverbindung C_2) E		F	G	A
EP-Zahl	11,4	9,56	11,3	8,70
T	102	123	105	175
End-SZ 2	74,5	69	90	91,8
n-Butanol				
Salzbildner b)	Dimethylaminoäthanol	Ammoniak (25%ig)/Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol
T	47	17	40	70
H_2O/T	665	724	650	720

030008/0002

NOT ORIGINAL

COPY

Handl

Beispiel	16	17	18	19
Anhydridgemisch a)	Tetrahydrofuran-			
Säurezahl in H ₂ O	1143	550	491	553
T	100	100	350	100
Lösungsmittel	MEK		MEK	Ac
T	150	-	400	30
OH-Polymer C ₁)	Polyester	Polyacrylat	Silikonpolyester	Polyacrylat
OH-Zahl	85,6	125	77	125
T	262,3	109	567,4	109
H ₂ O/T	15	16	36	11
Katalysator	Tripropylamin	Diazabicyclooctan	Li-Acetat	Triäthylamin
T	0,75	1,2	1,7	0,3
Anfangs-SZ				45 +0
H ₂ O	202	208	146,6	199
End-SZ 1	195	199	152	188,5
n-Butanol				
Epoxydverbindung C ₂) A		B	H	I
EP-Zahl	8,70	6,13	19,0	7,3
T	228	177	212,1	155,0
End-SZ 2				
n-Butanol	98	83	83,4	83,0
Salzbildner b)	Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol	Dimethylaminoäthanol
T	89	50	136,0	50,0
H ₂ O T				
	1362	575	2173	576
Festkörper %	30,7	41,9	39,9	41,7

0300008/00002

24

23

22

21

20

Beispiel

Anhydridgemisch a)

Säurezahl in H₂O

T

Lösungsmittel

Pentanon-2

EA-Ac (1:2)

128

OH-Polymer C₁)

OH-Polyester

OH-Zahl

125

218

T

H₂O/T

36

Katalysator

-

T

Anfangs-SZ

183,4

H₂O

End-SZ 1

185,0

n-Butanol

K

Epoxydverbindung C₂)

J

EP-Zahl

12,3

190,0

T

End-SZ 2

93

n-Butanol

Salzbildner b)

Dimethylaminoäthanol

70,5

H₂O T

1020

Festkörper %

41,6

498

300

MEK

400

OH-Polyester

Polyacrylat

108,5

1381,0

30

Tributylamin/

Li-Benzozat

Ameisensäure (1:1)

1,5

2,0

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pendelhärte n. König (s)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	63 180 214	70 185 -	85 192 -	92 204 -	212 222 -	170 -	147 -	137 -	191 193	92 -
Glanz n. Lange 60	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	91 93 -	86 87 -	84 86 -	85 87 -	40 30 -	90 -	87 -	91 -	91 -	20 -
Beständigkeit gegen Xylol (min.)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	3 120 -	1 5 -	1 25 -	1 45 -	- 90 >120	- 7 -	- 5 -	- 5 -	- 10 8	- 15 -
Beständigkeit gegen Wasser (min.)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	15 180 -	12 70 -	17 120 -	22 >1200 -	- >120 >120	- -	- >120 -	- 5 -	- 500 600	- 120 -
Gitterschnitt	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	0 0 -	0 0 -	0 0 -	0 0 -	0 0 0-1	2 -	0 -	1 -	1 2	0 -
Schlagtieftung	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	40 80 -	20 48 -	30 68 -	40 120 -	- 60 48	- 4 -	- 120 -	- 60 -	- 4 4	- 40 -
Erichsentiefung	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	7,5 8,6 8,1	5,8 8,2 -	6,5 8,7 -	7,2 9,1 -	9,6 8,5 -	- 2,9 -	- 10,0 -	- 6,8 -	- 4,5 4,1	- 9,0 -

2811913

030008/0002

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Pendelhärte n. König (s)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	205 141 146	198 198 198	172 172 172	134 134 134	89 89 89	210 210 210	140 140 170	225 225 225	180 180 190	140 140 145
Glanz n. Lange 60°	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	89 89 87	92 92 92	83 83 83	83 83 83	81 81 81	83 83 83	92 92 88	80 80 80	85 85 87	88 88 89
Beständigkeit gegen Xylol (min.)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	>120 3 2	180 180 180	150 150 150	1 1 1	1 1 1	>120 >120 >120	5 5 3	>120 >120 >120	20 20 25	7 7 6
Beständigkeit gegen Wasser (min.)	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	>120 300 250	600 600 600	>120 >120 >120	16 16 16	40 40 40	>120 >120 >120	>1200 >1200 >1200	>1200 >1200 >1200	>1200 >1200 >1200	600 600 400
Gitterschnitt	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	1 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	2 2 2	0 0 0	2 2 2	0 0 0	0 0 0
Schlagtieftung	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	4 160 140	4 4 4	20 20 20	10 10 10	160 160 160	4 4 4	80 80 76	4 4 4	80 80 60	84 84 72
Erichsentieftung	14 Tg. RT 30 min. 140 °C 90 S 280 °C	5,6 9,2 8,4	6,1 6,1 6,1	7,0 7,0 7,0	6,5 6,5 6,5	9,8 9,8 9,8	4,9 4,9 4,9	9,2 9,2 8,3	4,8 4,8 4,8	7,5 7,5 8,2	7,5 7,5 7,8

030008/0000

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel Nr.

23 24 25 26 27 28 29 30 31

Pendelhärte
n. König (s)

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

81
200
114
180
220
230
110
190
185

Glanz
n. Lange
60

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

87
91
92
86
93
94
88
92
-

Beständigkeit
gegen Xylol
(min.)

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

<1
8
2
>120
>120
>120
>120
>120
8

Beständigkeit
gegen Wasser
(min.)

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

17
>120
100
120
200
500
>1200
>1200
400

Gitterschnitt

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

0
0
0
2-3
0
1
0
0-1
1

Schlagtiefe

14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

4
4
4
80
20
28
0
8
<4

Erichsentiefung

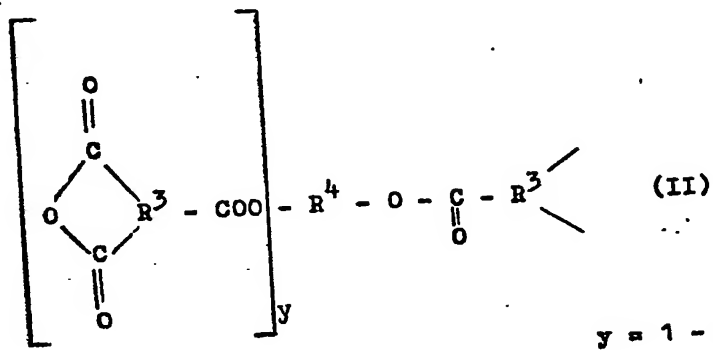
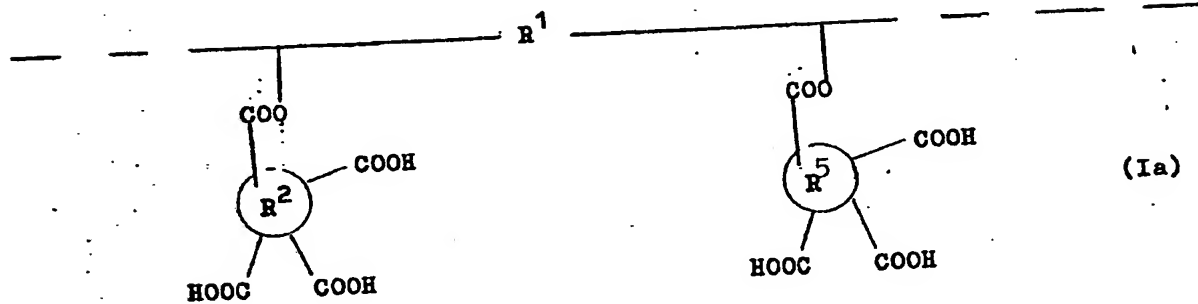
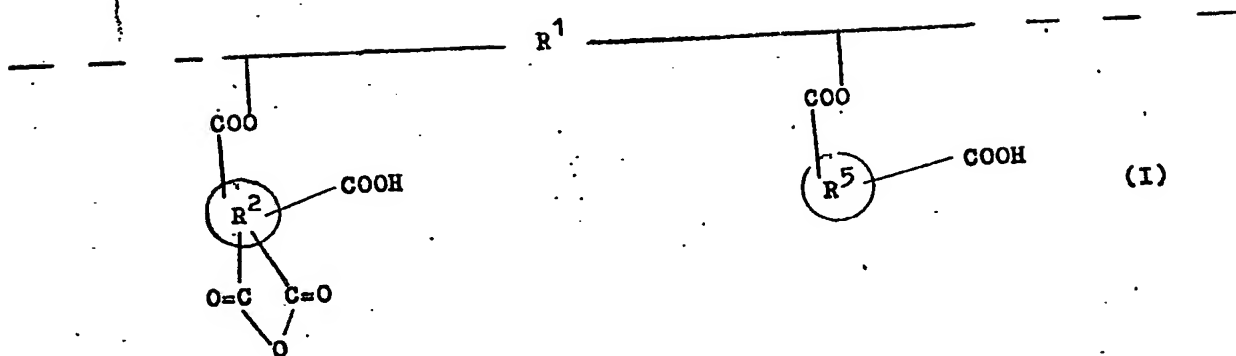
14 Tg. RT
30 min. 140 °C
90 S 280 °C

6,8
8,2
10,5
6,8
7,5
7,3
6,8
7,0
5,5

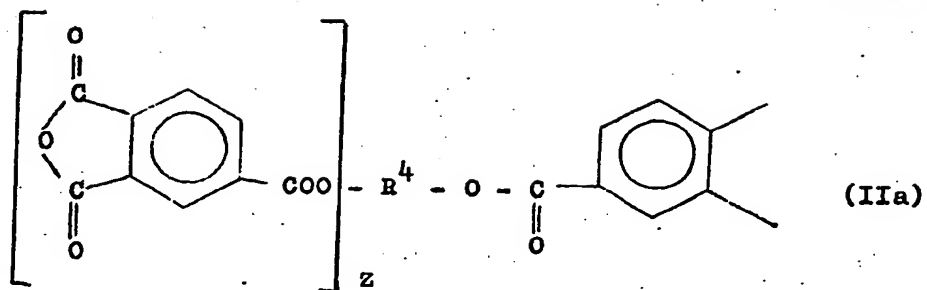
2811913

030008/0002

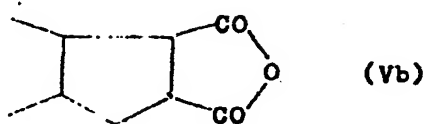
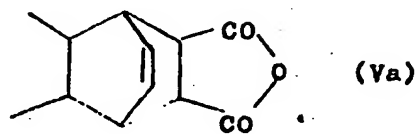
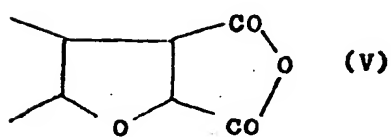
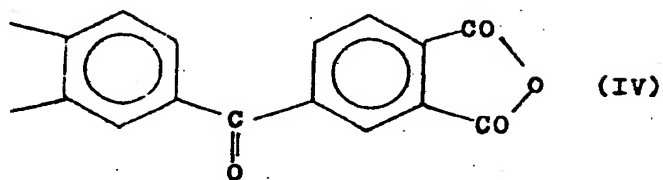
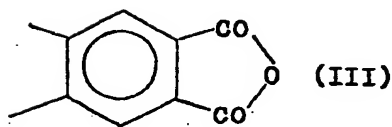
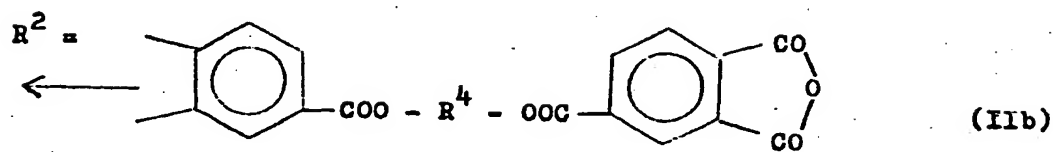
-Ende-



2811913

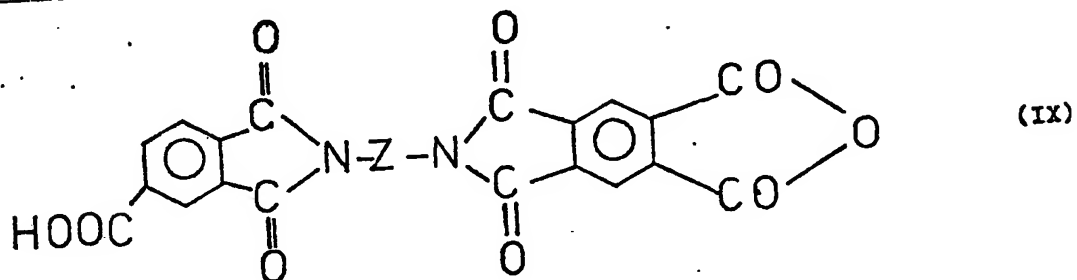
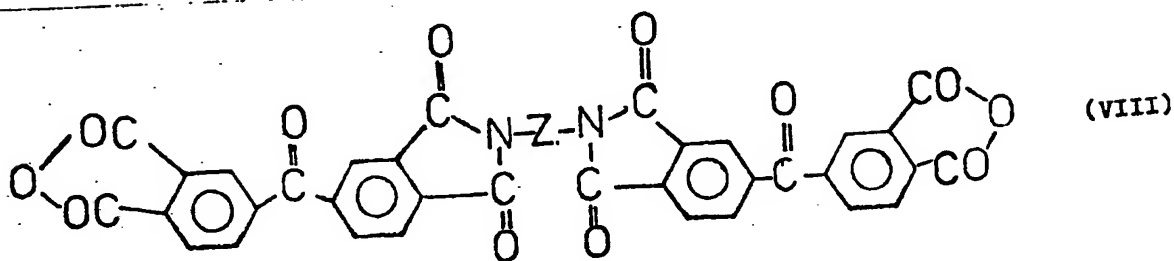
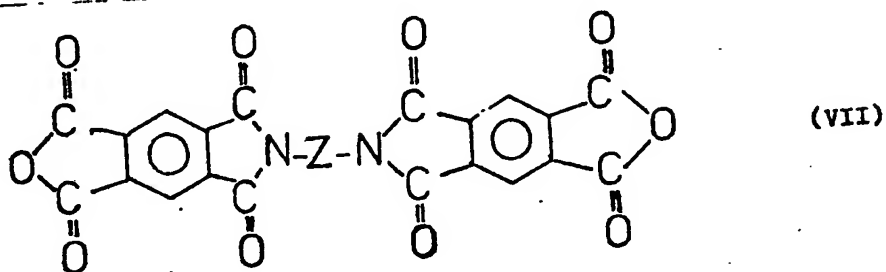
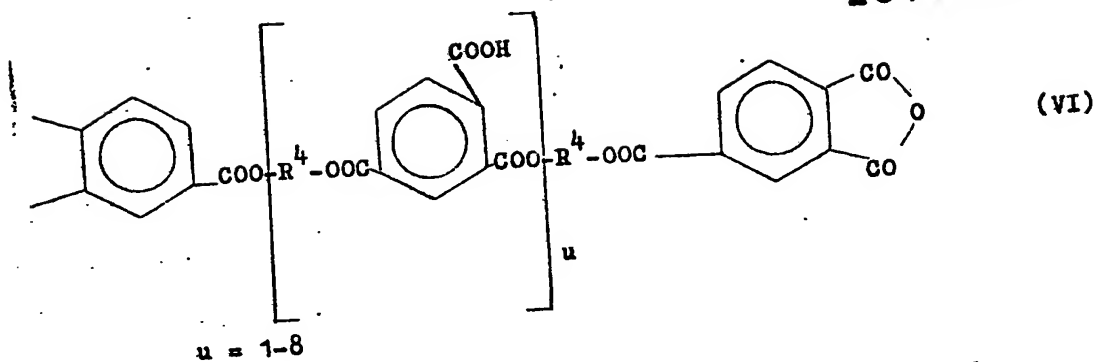


$z = 1, 2$



030008/0002

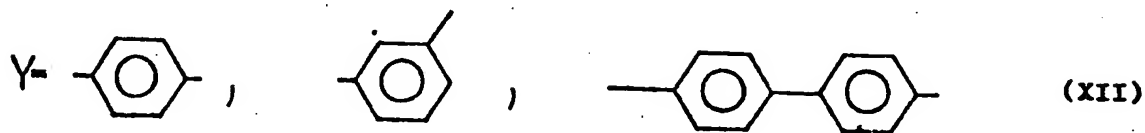
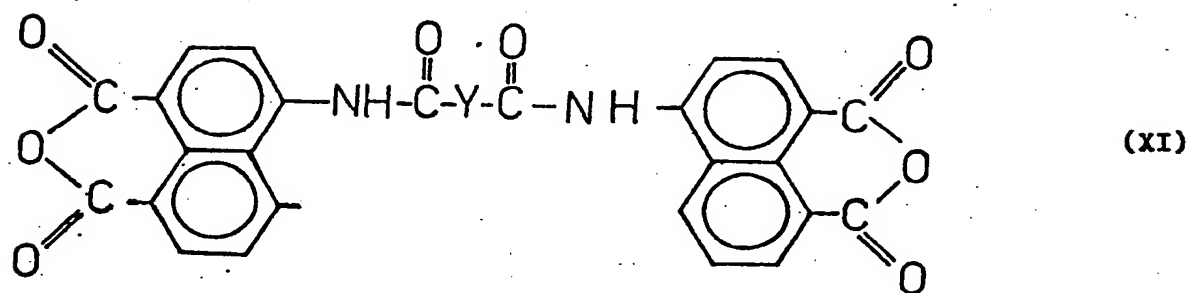
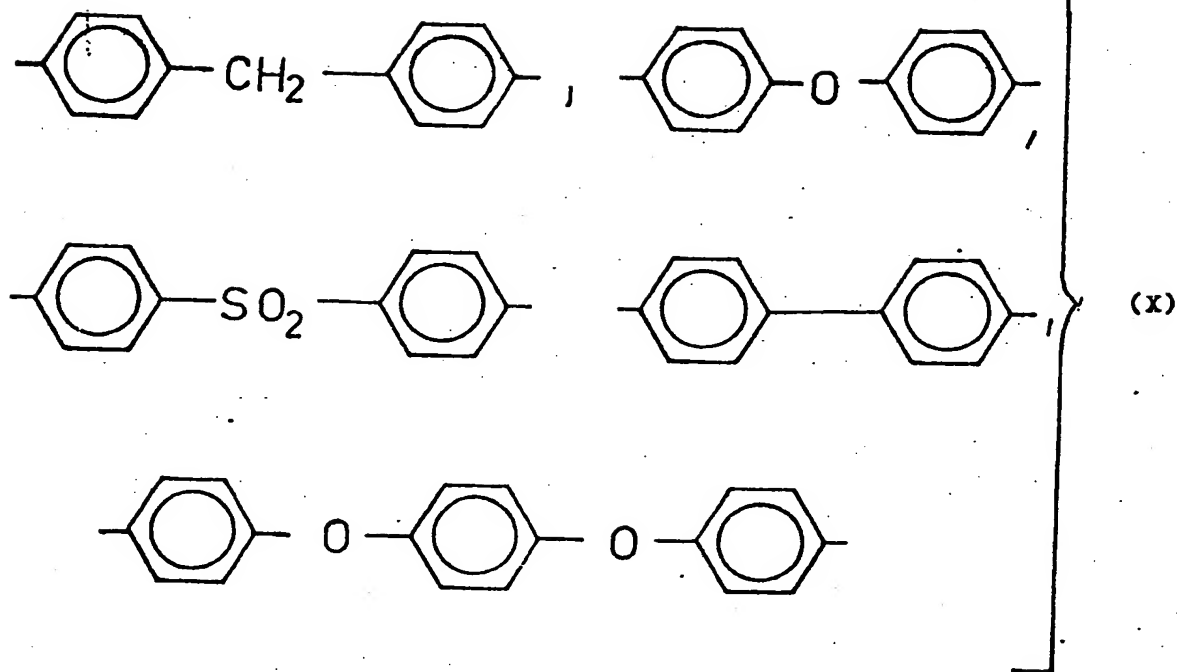
2811913



$Z = (CH_2)_m$, $m = 2-8$

030008/0002

2811913

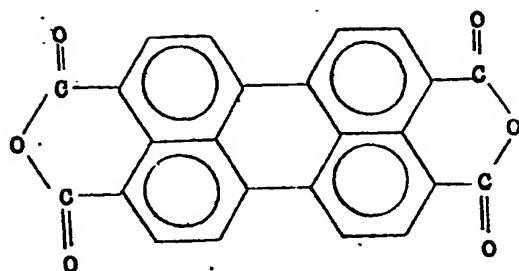


$= (\text{CH}_2)_p$

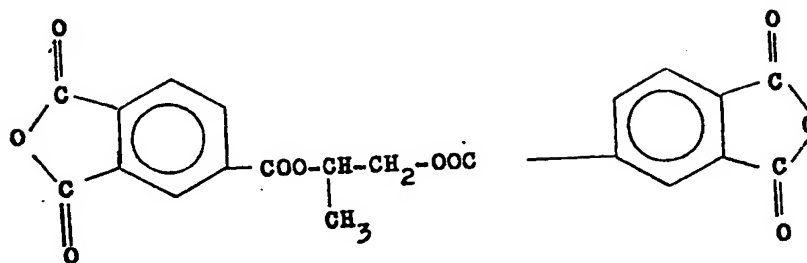
$p = 2-8$

030006/0002

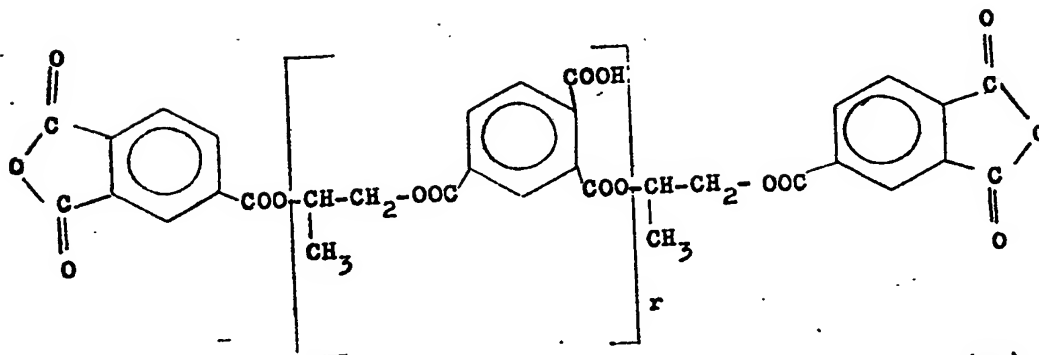
2811913



(XIII)



(XIV)



(XV)

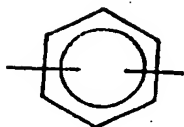
$r = 1-8$

ORIGINAL INSPECTED

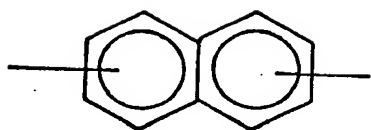
030000/0002

2811913

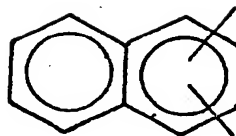
$R^4 =$



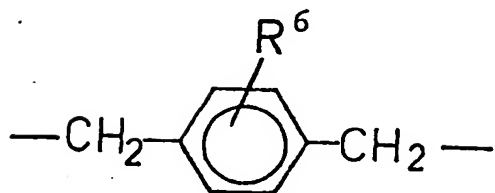
(XVI)



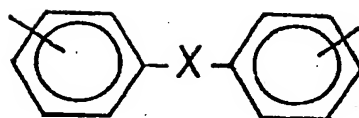
(XVII)



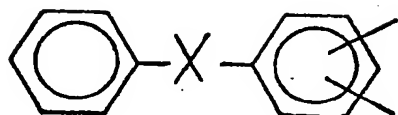
(XVIII)



(XIX)



(XX)

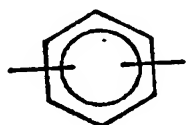
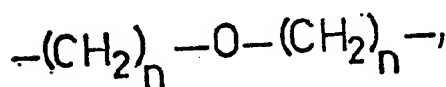
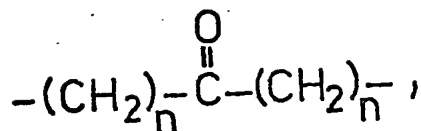
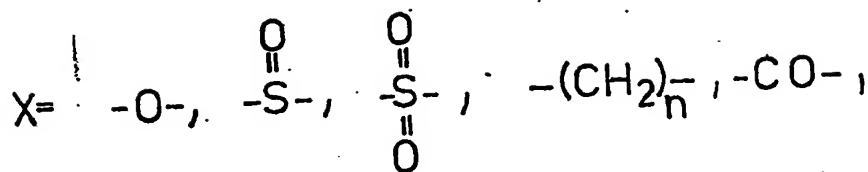


(XXI)

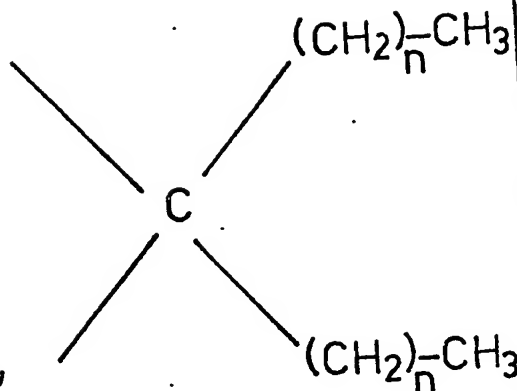
030000/0002

ORIGINAL INSPECTED

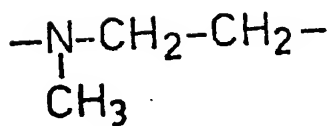
2811913



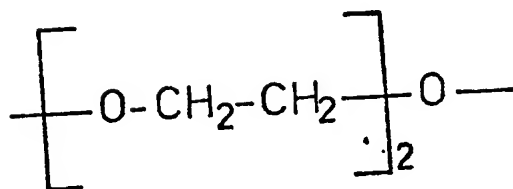
n = 1-8



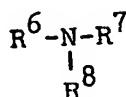
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

030068/5002

ORIGINAL INSPECTED